

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-316744

(43)Date of publication of application : 16.11.2001

---

(51)Int.Cl.

C22C 19/00

H01M 4/38

H01M 10/24

---

(21)Application number : 2000-137202

(71)Applicant : TOSHIBA BATTERY CO LTD

(22)Date of filing : 10.05.2000

(72)Inventor : IRIE SHUICHIRO

SUZUKI HIDEJI

TAKENO KAZUHIRO

---

(54) HYDROGEN STORAGE ALLOY AND ALKALI SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hydrogen storage alloy excellent in oxidation resistance, having a high hydrogen storing characteristic at low and high temperatures, keeping a sufficient hydrogen storage characteristic even after the repetition of storage and release, and further having high hydrogen storing velocity.

SOLUTION: The alloy has a composition represented by general formula  $\text{Ln}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{Ni}_{1-y}\text{Ti}_y)_z$  (wherein, Ln is at least one element selected from lanthanoide-series element, Ca, Sr, Sc, Y, Ti, Zr and Hf and the amount of La comprises 10-50 atomic % of the Ln; T is at least one element selected from Li, V, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Al, Ga, Zn, Sn, In, Cu, Si, P and B; and x, y and z satisfy  $0.05 \leq x < 0.20$ ,  $0 \leq y \leq 0.5$  and  $2.8 \leq z \leq 3.9$ , respectively).

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-316744

(P2001-316744A)

(43) 公開日 平成13年11月16日 (2001. 11. 16)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | F I           | テーマコード (参考) |
|---------------------------|------|---------------|-------------|
| C 2 2 C 19/00             |      | C 2 2 C 19/00 | F 5 H 0 2 8 |
| H 0 1 M 4/38              |      | H 0 1 M 4/38  | A 5 H 0 5 0 |
| 10/24                     |      | 10/24         |             |

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-137202 (P2000-137202)

(22) 出願日 平成12年 5 月10日 (2000. 5. 10)

(71) 出願人 000003539

東芝電池株式会社

東京都品川区南品川 3 丁目 4 番10号

(72) 発明者 入江 周一郎

東京都品川区南品川 3 丁目 4 番10号 東芝  
電池株式会社内

(72) 発明者 鈴木 秀治

東京都品川区南品川 3 丁目 4 番10号 東芝  
電池株式会社内

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外 6 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素吸蔵合金およびアルカリ二次電池

## (57) 【要約】

【課題】 優れた耐酸化性を有し、低温および高温で高い水素吸蔵性を有し、かつ吸蔵・放出の繰り返しにおいて十分な水素吸蔵量を維持し、さらに高い水素吸蔵速度を有する水素吸蔵合金を提供する。

【解決手段】 一般式  $Ln_{1-x}Mg_x(Ni_{1-y}T_y)_z$  (ただし、式中の Ln はランタノイド元素、Ca, Sr, Sc, Y, Ti, Zr および Hf から選ばれる少なくとも 1 つの元素で、かつ Ln に占める La 量が 10 ~ 50 原子% であり、T は Li, V, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Al, Ga, Zn, Sn, In, Cu, Si, P および B から選ばれる少なくとも 1 つの元素、x, y, z はそれぞれ  $0.05 \leq x < 0.2$ ,  $0 \leq y \leq 0.5$ ,  $2.8 \leq z \leq 3.9$  を示す) にて表わされることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式  $Ln_{1-x}Mg_x(Ni_{1-y}T_v)_z$  (ただし、式中のLnはランタノイド元素、Ca、Sr、Sc、Y、Ti、ZrおよびHfから選ばれる少なくとも1つの元素で、かつLnに占めるLa量が10～50原子%であり、TはLi、V、Nb、Ta、Cr、Mo、Mn、Fe、Co、Al、Ga、Zn、Sn、In、Cu、Si、PおよびBから選ばれる少なくとも1つの元素、x、y、zはそれぞれ $0.05 \leq x < 0.20$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $2.8 \leq z \leq 3.9$ を示す)にて表わされる水素吸蔵合金。

【請求項2】 前記一般式中のxは、 $0.05 \leq x < 0.15$ であることを特徴とする水素吸蔵合金。

【請求項3】 請求項1記載の水素吸蔵合金を含む負極を備えたことを特徴とするアルカリ二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水素を電気化学的に吸蔵・放出する水素吸蔵合金およびこの水素吸蔵合金を含む負極を改良したアルカリ二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】高容量二次電池としては、ニッケル・カドミウム二次電池やニッケル水素二次電池が知られている。このうち、水素を吸蔵・放出する水素吸蔵合金を含む負極を備えたニッケル水素二次電池は環境適合性に優れた小型密閉二次電池としてポータブル電子機器等に広く用いられている。

【0003】前記ニッケル水素二次電池において、正極活物質として水酸化ニッケルに少量の水酸化コバルト又は酸化コバルトを混合したものが用いられている。また、負極活物質として重要な役割を果たす水素吸蔵合金としては主にMmNi<sub>3</sub>系(Mm; ミッシュメタル)やTiMn<sub>2</sub>系の合金が用いられている。

【0004】ところで、ニッケル・水素二次電池においては、この二次電池を組み込むポータブル機器の性能向上の点からより一層の高容量化、長寿命化が求められている。このような高容量化の要求に対して、正極の理論容量に対する実際の放電容量(利用率)を向上させることや、正極活物質量を多くするなどの方法が従来より採用されてきた。しかしながら、利用率を向上させる方法において現状、ほぼ理論容量に達しているため、更なる高容量化は困難である。また、正極活物質量を多くする場合、正極および負極間にセパレータを介して例えば渦巻き状に捲回下電極群を一定の体積の電池容器内に収めるためには、相対的に負極活物質の占める体積を小さくする必要があり、より大きな放電容量を持つ水素吸蔵合金が望まれている。

【0005】しかしながら、前述したMmNi<sub>3</sub>系(Mm; ミッシュメタル)やTiMn<sub>2</sub>系の水素吸蔵合金を含む負極を備えたニッケル水素二次電池では前記水素吸

蔵合金の持つ水素吸蔵能力に限界があり、より一層の高容量化が困難であった。

【0006】このようなことから、V-Ti系、TiFe系、Ti<sub>2</sub>Ni系の水素吸蔵合金が開発されている。しかしながら、これらの水素吸蔵合金は高温下での水素ガスとの直接反応性が優れているものの、常温常圧下での水素との反応性が乏しく、初期活性化が困難であるという問題があった。

【0007】これに対し、マグネシウム、ニッケルおよび希土類元素を主構成元素として含む水素吸蔵合金は、広く実用化されているMmNi<sub>3</sub>系合金に比べて体積当たりの容量密度および質量当たりの容量密度の両方が高く、TiMn<sub>2</sub>系合金よりも活性化が速く、かつ高率充放電特性に優れているという特徴を有する。このため、前記水素吸蔵合金を含む負極を用いることによって、MmNi<sub>3</sub>系合金を含む負極を用いた場合に比べて高容量でTiMn<sub>2</sub>系合金を含む負極を用いた場合に比べて高率充放電特性に優れた二次電池を実現することが可能になる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、マグネシウム、ニッケルおよび希土類元素を主構成元素として含む水素吸蔵合金を含有する負極を備えたアルカリ二次電池は、前記水素吸蔵合金が酸化してサイクル寿命が低下するという問題があった。

【0009】本発明は、優れた耐酸化性を有し、低温および高温で高い水素吸蔵性を有し、かつ吸蔵・放出の繰り返しにおいて十分な水素吸蔵量を維持し、さらに高い水素吸蔵速度を有する水素吸蔵合金を提供しようとするものである。

【0010】本発明は、前記優れた特性を有する水素吸蔵合金を含む負極を備え、高容量化を実現しつつ、充放電サイクル寿命の長いアルカリ二次電池を提供しようとするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明に係る水素吸蔵合金は、一般式  $Ln_{1-x}Mg_x(Ni_{1-y}T_v)_z$  (ただし、式中のLnはランタノイド元素、Ca、Sr、Sc、Y、Ti、ZrおよびHfから選ばれる少なくとも1つの元素で、かつLnに占めるLa量が10～50原子%であり、TはLi、V、Nb、Ta、Cr、Mo、Mn、Fe、Co、Al、Ga、Zn、Sn、In、Cu、Si、PおよびBから選ばれる少なくとも1つの元素、x、y、zはそれぞれ $0.05 \leq x < 0.20$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $2.8 \leq z \leq 3.9$ を示す)にて表わされる。

【0012】本発明に係るアルカリ二次電池は、前述した水素吸蔵合金を含む負極を備えたことを特徴とするものである。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る水素吸蔵合金を説明する。

【0014】この水素吸蔵合金は、一般式  $L_{n-1-x}Mg_x(Ni_{1-y}T_y)_z$  (ただし、式中のLnはランタノイド元素、Ca, Sr, Sc, Y, Ti, ZrおよびHfから選ばれる少なくとも1つの元素で、かつLnに占めるLa量が10～50原子%であり、TはLi, V, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Al, Ga, Zn, Sn, In, Cu, Si, PおよびBから選ばれる少なくとも1つの元素、x, y, zはそれぞれ

0.05 ≤ x < 0.20, 0 ≤ y ≤ 0.5, 2.8 ≤ z ≤ 3.9を示す)にて表わされる。

【0015】前記一般式のLnの中では、特にランタノイド元素が好ましい。

【0016】前記Ln中に占めるLa量を規定したのは、La量を10原子%未満にすると高温での水素吸蔵量が著しく低下する虞がある。一方、La量が50原子%を超えると均質な組織が得られ難くなり、水素吸蔵合金の水素吸蔵速度が著しく低下する虞がある。より好ましいLn中のLa量は20～40原子%である。

【0017】前記一般式のxを規定したのは、xを0.05未満にすると目的とする合金相と異なる合金相が析出し易くなって水素吸蔵量が著しく低下する虞がある。一方、xが0.2以上になると、酸化され易い元素であるマグネシウムの含有量が増大して水素吸蔵合金の耐酸化性が著しく低下する虞がある。より好ましいxは0.10 ≤ x < 0.15である。

【0018】前記一般式中のyを規定したのは、yが0.5を超えると高温での水素吸蔵量が著しく低下する虞がある。より好ましいyは、0 ≤ y ≤ 0.2である。

【0019】前記一般式中のzを規定したのは、zを2.8未満にすると目的とする合金相と異なる合金相が増大して水素吸蔵の繰り返しに伴う残留水素が増加して水素吸蔵量が著しく低下する虞がある。一方、zが3.9を超えると高温での水素吸蔵量が著しく低下する虞がある。より好ましいzは、3.0 ≤ z ≤ 3.6である。

【0020】以上説明した本発明に係る水素吸蔵合金は、一般式  $L_{n-1-x}Mg_x(Ni_{1-y}T_y)_z$  で表わされ、Ln中のLa量を10～50原子%に規定することにより均質な合金組成が得られ、かつ高い水素吸蔵速度を発揮できる。また、前記一般式のxを、0.05 ≤ x < 0.20に規定することにより耐酸化性の向上および水素吸蔵速度の増大を図ることができる。前記一般式中のyを0 ≤ y ≤ 0.5に規定することによって、低温での水素吸蔵性を高めることができる。さらに、前記一般式中のzを2.8 ≤ z ≤ 3.9に規定することによって、高温での水素吸蔵性を高めることができる共に、水素の吸蔵・放出の繰り返しにおいて十分な水素吸蔵量を維持できる。

【0021】したがって、優れた耐酸化性を有し、低温および高温で高い水素吸蔵性を有し、かつ吸蔵・放出の繰り返しにおいて十分な水素吸蔵量を維持し、さらに高い水素吸蔵速度を有する水素吸蔵合金を得ることができる。

【0022】次に、本発明に係わるアルカリ二次電池（例えば円筒形アルカリ二次電池）を図1を参照して説明する。

【0023】有底円筒状の容器1内には、正極2とセパレータ3と負極4とを積層してスパイラル状に捲回することにより作製された電極群5が収納されている。前記負極4は、前記電極群5の最外周に配置されて前記容器1と電気的に接触している。アルカリ電解液は、前記容器1内に收容されている。

【0024】中央に孔6を有する円形の封口板7は、前記容器1の上部開口部に配置されている。リング状の絶縁性ガスケット8は、前記封口板7の周縁と前記容器1の上部開口部内面の間に配置され、前記上部開口部を内側に縮径するカシメ加工により前記容器1に前記封口板7を前記ガスケット8を介して気密に固定している。正極リード9は、一端が前記正極2に接続、他端が前記封口板7の下面に接続されている。帽子形状をなす正極端子10は、前記封口板7上に前記孔6を覆うように取り付けられている。

【0025】ゴム製の安全弁11は、前記封口板7と前記正極端子10で囲まれた空間内に前記孔6を塞ぐように配置されている。中央に穴を有する絶縁材料からなる円形の押え板12は、前記正極端子10上に前記正極端子10の突起部がその押え板12の前記穴から突出されるように配置されている。外装チューブ13は、前記押え板12の周縁、前記容器1の側面及び前記容器1の底部周縁を被覆している。

【0026】次に、前記正極2、負極4、セパレータ3および電解液について説明する。

【0027】1) 正極2  
この正極2は、活物質であるニッケル化合物を含有する。

【0028】前記ニッケル化合物としては、例えば水酸化ニッケル、亜鉛およびコバルトが共沈された水酸化ニッケルまたはニッケル酸化物等を挙げることができる。特に、亜鉛およびコバルトが共沈された水酸化ニッケルが好ましい。

【0029】前記正極（ペースト式正極）は、例えば活物質であるニッケル化合物と導電材と結着剤を水と共に混練してペーストを調製し、このペーストを導電性芯体に充填し、乾燥し、必要に応じて加圧成形を施すことにより作製される。

【0030】前記導電材料としては、例えばコバルト化合物および金属コバルトから選ばれる少なくとも1種以上のものが用いられる。前記コバルト化合物としては、

例えば水酸化コバルト  $[\text{Co}(\text{OH})_2]$ 、一酸化コバルト  $(\text{CoO})$  等を挙げることができる。特に、水酸化コバルト、一酸化コバルトもしくはこれらの混合物を導電材料として用いることが好ましい。

【0031】前記結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン等の疎水性ポリマ；カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等のセルロース系材料；ポリアクリル酸ナトリウム等のアクリル酸エステル；ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド等の親水性ポリマ；ラテックス等のゴム系ポリマを挙げることができる。

【0032】前記導電性芯体としては、例えばニッケル、ステンレスまたはニッケルメッキが施された金属から形成された網状、スポンジ状、繊維状、もしくはフェルト状の金属多孔体等を挙げることができる。

#### 【0033】2) 負極4

この負極4は、前述した一般式  $\text{Ln}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{Ni}_{1-y}\text{Ti}_y)_z$  (ただし、式中のLnはランタノイド元素、Ca, Sr, Sc, Y, Ti, ZrおよびHfから選ばれる少なくとも1つの元素で、かつLnに占めるLa量が10~50原子%であり、TはLi, V, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Al, Co, Ga, Zn, Sn, In, Cu, Si, PおよびBから選ばれる少なくとも1つの元素、x, y, zはそれぞれ  $0.05 \leq x < 0.20$ ,  $0 \leq y \leq 0.5$ ,  $2.8 \leq z \leq 3.9$  を示す)にて表わされる水素吸蔵合金を含有する。

【0034】前記負極(ペースト式負極)は、例えば前記水素吸蔵合金粉末と導電材料と結着剤を水と共に混練してペーストを調製し、このペーストを導電性芯体に充填し、乾燥し、必要に応じて加圧成形を施すことにより作製される。

【0035】前記結着剤としては、前記正極2で用いたのと同様なものを挙げることができる。この結着剤は、前記水素吸蔵合金粉末100質量部に対して0.5~6質量部配合することが好ましい。

【0036】前記導電性材料としては、例えばアセチレンブラック、ケッチェンブラック(ライオンアグゾ社製商品名)、ファーネスブラックのようなカーボンブラック、または黒鉛等を用いることができる。この導電材料は、前記水素吸蔵合金粉末100質量部に対して5質量部以下配合することが好ましい。

【0037】前記導電性芯体としては、パンチドメタル、エキスパンデッドメタル、穿孔鋼板、金網などの二

次元構造や、発泡メタル、網状焼結金属繊維などの三次元構造のものを挙げることができる。

#### 【0038】3) セバレータ3

このセバレータ3は、例えばポリエチレン繊維製不織布、エチレン-ビニルアルコール共重合体繊維製不織布、ポリプロピレン繊維製不織布などのオレフィン系繊維製不織布、またはポリプロピレン繊維製不織布のようなオレフィン系繊維製不織布に親水性官能基を付与したもの、ナイロン6, 6のようなポリアミド繊維製不織布を挙げることができる。前記オレフィン系繊維製不織布に親水性官能基を付与するには、例えばコロナ放電処理、スルホン化処理、グラフト共重合、または界面活性剤や親水性樹脂の塗布等を採用することができる。

#### 【0039】4) アルカリ電解液

このアルカリ電解液としては、例えば水酸化ナトリウム  $(\text{NaOH})$  と水酸化リチウム  $(\text{LiOH})$  の混合液、水酸化カリウム  $(\text{KOH})$  と  $\text{LiOH}$  の混合液、 $\text{KOH}$  と  $\text{LiOH}$  と  $\text{NaOH}$  の混合液等を用いることができる。

【0040】以上説明した本発明に係わるアルカリ二次電池は、一般式  $\text{Ln}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{Ni}_{1-y}\text{Ti}_y)_z$  (ただし、式中のLnはランタノイド元素、Ca, Sr, Sc, Y, Ti, ZrおよびHfから選ばれる少なくとも1つの元素で、かつLnに占めるLa量が10~50原子%であり、TはLi, V, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Al, Ga, Zn, Sn, In, Cu, Si, PおよびBから選ばれる少なくとも1つの元素、x, y, zはそれぞれ  $0.05 \leq x < 0.20$ ,  $0 \leq y \leq 0.5$ ,  $2.8 \leq z \leq 3.9$  を示す)にて表わされる水素吸蔵合金を含有する負極を備える。この負極は、前記水素吸蔵合金により高容量化と高耐食性を有するため、高容量で、高率充放電性および長寿命を同時に満たすアルカリ二次電池を得ることができる。

#### 【0041】

【実施例】以下、本発明の好ましい実施例を図面を参照して詳細に説明する。

#### 【0042】(実施例1~8および比較例1~7) La, Ce, Pr, Nd, Mg, Ni, Co, Cr, Mn

およびAlの各元素を混合し、高周波溶解炉を用いてアルゴン雰囲気中で溶解・冷却することにより下記表1に示す組成を有する15種の水素吸蔵合金を製造した。

#### 【0043】

#### 【表1】

| 水素吸蔵合金組成 |   |
|----------|---|
| 比較例 1    | (La <sub>0.25</sub> Ce <sub>0.05</sub> Pr <sub>0.15</sub> Nd <sub>0.55</sub> ) <sub>0.76</sub> Mg <sub>0.24</sub> (Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.16</sub> Cr <sub>0.01</sub> Mn <sub>0.02</sub> Al <sub>0.01</sub> ) <sub>3.3</sub> |
| 実施例 1    | (La <sub>0.25</sub> Ce <sub>0.05</sub> Pr <sub>0.15</sub> Nd <sub>0.55</sub> ) <sub>0.81</sub> Mg <sub>0.19</sub> (Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.16</sub> Cr <sub>0.01</sub> Mn <sub>0.02</sub> Al <sub>0.01</sub> ) <sub>3.3</sub> |
| 実施例 2    | (La <sub>0.25</sub> Ce <sub>0.05</sub> Pr <sub>0.15</sub> Nd <sub>0.55</sub> ) <sub>0.86</sub> Mg <sub>0.14</sub> (Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.16</sub> Cr <sub>0.01</sub> Mn <sub>0.02</sub> Al <sub>0.01</sub> ) <sub>3.3</sub> |
| 実施例 3    | (La <sub>0.25</sub> Ce <sub>0.05</sub> Pr <sub>0.15</sub> Nd <sub>0.55</sub> ) <sub>0.91</sub> Mg <sub>0.09</sub> (Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.16</sub> Cr <sub>0.01</sub> Mn <sub>0.02</sub> Al <sub>0.01</sub> ) <sub>3.3</sub> |
| 比較例 2    | (La <sub>0.25</sub> Ce <sub>0.05</sub> Pr <sub>0.15</sub> Nd <sub>0.55</sub> ) <sub>0.96</sub> Mg <sub>0.04</sub> (Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.16</sub> Cr <sub>0.01</sub> Mn <sub>0.02</sub> Al <sub>0.01</sub> ) <sub>3.3</sub> |
| 比較例 3    | (La <sub>0.05</sub> Ce <sub>0.05</sub> Pr <sub>0.15</sub> Nd <sub>0.75</sub> ) <sub>0.86</sub> Mg <sub>0.14</sub> (Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.16</sub> Cr <sub>0.01</sub> Mn <sub>0.02</sub> Al <sub>0.01</sub> ) <sub>3.3</sub> |
| 実施例 4    | (La <sub>0.10</sub> Ce <sub>0.05</sub> Pr <sub>0.15</sub> Nd <sub>0.70</sub> ) <sub>0.86</sub> Mg <sub>0.14</sub> (Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.16</sub> Cr <sub>0.01</sub> Mn <sub>0.02</sub> Al <sub>0.01</sub> ) <sub>3.3</sub> |
| 実施例 5    | (La <sub>0.40</sub> Ce <sub>0.04</sub> Pr <sub>0.15</sub> Nd <sub>0.41</sub> ) <sub>0.86</sub> Mg <sub>0.14</sub> (Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.16</sub> Cr <sub>0.01</sub> Mn <sub>0.02</sub> Al <sub>0.01</sub> ) <sub>3.3</sub> |
| 比較例 4    | (La <sub>0.55</sub> Ce <sub>0.03</sub> Pr <sub>0.14</sub> Nd <sub>0.28</sub> ) <sub>0.86</sub> Mg <sub>0.14</sub> (Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.16</sub> Cr <sub>0.01</sub> Mn <sub>0.02</sub> Al <sub>0.01</sub> ) <sub>3.3</sub> |
| 実施例 6    | (La <sub>0.25</sub> Ce <sub>0.05</sub> Pr <sub>0.15</sub> Nd <sub>0.55</sub> ) <sub>0.86</sub> Mg <sub>0.14</sub> (Ni <sub>0.5</sub> Co <sub>0.40</sub> Cr <sub>0.02</sub> Mn <sub>0.05</sub> Al <sub>0.03</sub> ) <sub>3.3</sub> |
| 比較例 5    | (La <sub>0.25</sub> Ce <sub>0.05</sub> Pr <sub>0.15</sub> Nd <sub>0.55</sub> ) <sub>0.86</sub> Mg <sub>0.14</sub> (Ni <sub>0.2</sub> Co <sub>0.62</sub> Cr <sub>0.04</sub> Mn <sub>0.08</sub> Al <sub>0.06</sub> ) <sub>3.3</sub> |
| 比較例 6    | (La <sub>0.25</sub> Ce <sub>0.05</sub> Pr <sub>0.15</sub> Nd <sub>0.55</sub> ) <sub>0.86</sub> Mg <sub>0.14</sub> (Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.16</sub> Cr <sub>0.01</sub> Mn <sub>0.02</sub> Al <sub>0.01</sub> ) <sub>2.7</sub> |
| 実施例 7    | (La <sub>0.25</sub> Ce <sub>0.05</sub> Pr <sub>0.15</sub> Nd <sub>0.55</sub> ) <sub>0.86</sub> Mg <sub>0.14</sub> (Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.16</sub> Cr <sub>0.01</sub> Mn <sub>0.02</sub> Al <sub>0.01</sub> ) <sub>3.5</sub> |
| 実施例 8    | (La <sub>0.25</sub> Ce <sub>0.05</sub> Pr <sub>0.15</sub> Nd <sub>0.55</sub> ) <sub>0.86</sub> Mg <sub>0.14</sub> (Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.16</sub> Cr <sub>0.01</sub> Mn <sub>0.02</sub> Al <sub>0.01</sub> ) <sub>3.8</sub> |
| 比較例 7    | (La <sub>0.25</sub> Ce <sub>0.05</sub> Pr <sub>0.15</sub> Nd <sub>0.55</sub> ) <sub>0.86</sub> Mg <sub>0.14</sub> (Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.16</sub> Cr <sub>0.01</sub> Mn <sub>0.02</sub> Al <sub>0.01</sub> ) <sub>4.0</sub> |

【0044】得られた各水素吸蔵合金を所定の容器内にそれぞれ収納し、水素を80℃の温度下で各容器内に1時間供給した後の水素吸蔵速度(H/M・h<sup>-1</sup>)を測定した。その結果、実施例1～8の水素吸蔵合金は0.9 H/M・h<sup>-1</sup>以上であったのに対し、比較例1～7の水素吸蔵合金は0.6～0.9 H/M・h<sup>-1</sup>以上であった。

【0045】次に、前記水素吸蔵合金を含む負極を備えたニッケル水素二次電池について説明する。

【0046】＜ペースト式負極の作製＞前記表1に示す組成の水素吸蔵合金（インゴット）を熱処理して均質化を行ない、不活性雰囲気中で粉碎後、粒径が75μm以下になるように篩を通し水素吸蔵合金粉末を得た。つづいて、前記各水素吸蔵合金粉末100質量部に結着剤としてカルボキシメチルセルロース（CMC）0.2質量部および水50質量部と共に添加した後、混練することにより15種のペーストを調製した。つづいて、前記各ペーストを多孔度95%の発泡ニッケルに充填した後、125℃で乾燥し、厚さ0.3mmにプレス成形し、さらに幅60mm、長さ168mmに裁断することにより15種のペースト式負極を作製した。

【0047】＜ペースト式正極の作製＞水酸化ニッケル粉末90質量部および一酸化コバルト粉末10質量部からなる混合粉体に、ポリテトラフルオロエチレン1質量部およびカルボキシメチルセルロース0.2質量部を添加し、これらに純水を60質量部添加して混練することによりペーストを調製した。つづいて、このペーストを

発泡ニッケルに充填し、乾燥した後、プレス成形することにより幅60mm、長さ135mm、厚さ0.75mmのペースト式正極を作製した。

【0048】次いで、前記各負極と前記正極との間にポリプロピレン繊維製不織布を介装し、渦巻状に捲回して電極群を作製した。このような各電極群を有底円筒状容器に収納した後、比重1.31の水酸化カリウム水溶液からなる電解液を前記容器内に注入し、封口等を行うことにより前述した図1に示す構造を有する15種の4/3Aサイズの円筒形ニッケル水素二次電池（容量4200mAh）を組み立てた。

【0049】得られた実施例1～8および比較例1～7の二次電池について、25℃、10時間率で13時間充電し、25℃、5時間率で終止電圧1.0Vまで放電する条件で3サイクル行い、その後25℃、0.1時間率で6分間充電し、25℃、0.1時間率で終止電圧1.0V間で放電する条件で1サイクル行い、さらに5サイクル目以降を25℃、10時間率で10時間充電し、25℃、10時間率で終止電圧1.0Vまで放電する条件で充放電を繰り返し、初期容量、0.1時間率容量およびサイクル寿命を調べた。なお、初回の放電容量を初期容量とし、初期容量に対して0.1時間率での放電容量を0.1時間率容量とし、初期容量に対して80%の容量に達した時のサイクル数をサイクル寿命とした。

【0050】これらの結果を下記表2に示す。

【0051】

【表2】

|       | 初期容量<br>mA h | 0.1時間率容量<br>mA h | サイクル寿命 |
|-------|--------------|------------------|--------|
| 比較例 1 | 4112         | 1974             | 100    |
| 実施例 1 | 4126         | 2599             | 157    |
| 実施例 2 | 4138         | 2979             | 191    |
| 実施例 3 | 4117         | 2882             | 130    |
| 比較例 2 | 3933         | 2556             | 93     |
| 比較例 3 | 3852         | 2273             | 83     |
| 実施例 4 | 3986         | 2591             | 187    |
| 実施例 5 | 4126         | 2682             | 190    |
| 比較例 4 | 4084         | 2369             | 141    |
| 実施例 6 | 4021         | 2935             | 187    |
| 比較例 5 | 3571         | 2678             | 154    |
| 比較例 6 | 3718         | 1859             | 161    |
| 実施例 7 | 4111         | 2713             | 195    |
| 実施例 8 | 3997         | 2398             | 189    |
| 比較例 7 | 3776         | 2190             | 169    |

【0052】前記表1および表2から明らかなように一般式 $Ln_{1-x}Mg_x(Ni_{1-y}T_y)_z$ で表わされ、 $Ln$ に占める $La$ 量が10～50原子%、 $x$ ( $Mg$ 量)が $0.05 \leq x < 0.20$ 、 $y$ ( $Ni$ に対する置換量)が $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $z$ が $2.8 \leq z \leq 3.9$ である水素吸蔵合金を含む負極を備えた実施例1～8の二次電池は $Ln$ 中の $La$ 量、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ が前記範囲から外れる水素吸蔵合金を含む負極を備えた比較例1～7に比べて優れた初期容量、0.1時間率容量およびサイクル寿命を有することがわかる。特に、 $Ln$ 中の $La$ 量は20～40原子%、 $x$ ( $Mg$ 量)が $0.10 \leq x < 0.15$ 、 $y$ ( $Ni$ に対する置換量)が $0 \leq y \leq 0.2$ 、 $z$ が $3.0 \leq z \leq 3.6$ である水素吸蔵合金を含む負極を備えた実施例2、4、5、7の二次電池は初期容量、0.1時間率容量およびサイクル寿命がいずれも比較例1～7に比べて優れていることがわかる。

【0053】なお、実施例1～8で用いた組成の水素吸蔵合金以外の前記一般式で表わされる水素吸蔵合金を用いた場合でも、実施例1～8と同様な優れた特性を示すアルカリ二次電池を得ることができる。

【0054】また、前記実施例では円筒形のニッケル水素二次電池に適用した例を説明したが正極、セバレータ

および負極を積層して電極群を構成する角形の形状のニッケル水素二次電池にも同様に適用することができる。

【0055】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、優れた耐酸化性を有し、低温および高温で高い水素吸蔵性を有し、かつ吸蔵・放出の繰り返しにおいて十分な水素吸蔵量を維持し、さらに高い水素吸蔵速度を有する水素吸蔵合金を提供することができる。

【0056】また、本発明によれば前記優れた特性を有する水素吸蔵合金を含む負極を備え、高容量化を実現しつつ、充放電サイクル寿命の長いアルカリ二次電池を提供することができる。

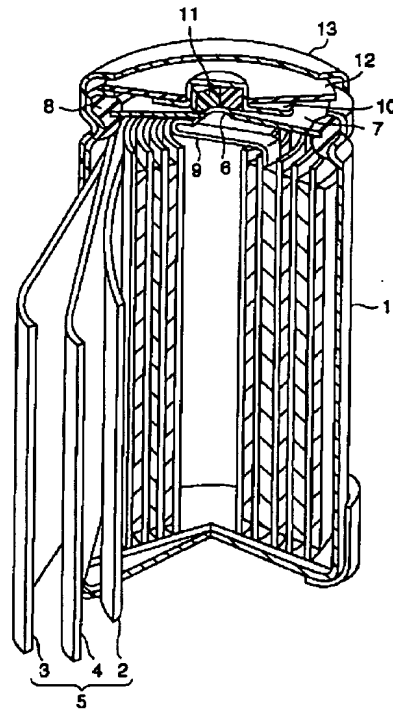
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係わるアルカリ二次電池の一例であるニッケル水素二次電池の斜視図。

【符号の説明】

- 1…容器、
- 2…正極、
- 3…セバレータ、
- 4…負極、
- 5…電極群、
- 7…封口板。

【図1】




---

フロントページの続き

(72)発明者 武野 和太  
 東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝  
 電池株式会社内

Fターム(参考) 5H028 EE01 FF04 HH00  
 5H050 AA07 AA08 BA14 CA03 CB16  
 EA03 EA12 EA23 EA24